ÜBER DIE

PHENYLOXYPIVALINSÄURE

UND

EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN
FACULTÄT DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT
STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

PHILIPP OTT

AUS BIEBRICH A. RH.

WIESBADEN.

L. SCHELLENBERG'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1884.

ÜBER DIE

PHENYLOXYPIVALINSÄURE

UND

EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN
FACULTÄT DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT
STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

PHILIPP OTT

AUS BIEBRICH A. RH.

WIESBADEN.

L. SCHELLENBERG'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1884.

HERRN

ROBERT SCHUPP

ALS

EIN ZEICHEN HOHER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552715_0076

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir in so reichem Masse zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank auszusprechen.

Die von Perkin im Jahre 1877 aufgefundene Reaction, welche stattfindet, wenn ein Säureanhydrid mit einem Aldehyd und dem Natriumsalz einer Fettsäure erhitzt wird, ist in den letzten Jahren zur Darstellung einer grossen Anzahl neuer Verbindungen benutzt worden. Ueber den Mechanismus der Reaction herrschen trotzdem noch verschiedene Ansichten.

Perkin[1]) nahm an, dass die Condensation zwischen dem Anhydrid und dem Aldehyd vor sich gehe und das Natriumsalz nur eine secundäre Rolle spiele. Er glaubte diese Ansicht auf folgende Versuche stützen zu können:

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf essigsaures Natrium und Bittermandelöl erhielt er Zimmtsäure. Statt des essigsauren Natriums wandte er dann die Natriumsalze der Propionsäure und Buttersäure an und konnte dabei ebenfalls nur Zimmtsäure nachweisen.

Wenn er dagegen mit den Anhydriden abwechselte, so erhielt er Homologe der Zimmtsäure.

Jayne[2]) hat jedoch schon gezeigt, dass man bei der Darstellung von Isophenylcrotonsäure das Anhydrid der Bernsteinsäure mit Vortheil durch Essigsäureanhydrid ersetzen kann.

Man konnte jedoch glauben, dass durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure das Anhydrid derselben entstanden sei und dieses mit Bittermandelöl die Bildung der Isophenylcrotonsäure veranlasst habe.

---

[1]) Perkin, Journal of the Chem. Soc. 1877, **1**, 388.

[2]) Jayne, Annalen **216**, 115.

Dass dies aber nicht der Fall ist, zeigte Stuart[1]), indem er Essigsäureanhydrid auf Natriummalonat und Benzaldehyd einwirken liess. Er erhielt bei gewöhnlicher Temperatur die ungesättigte Säure

$$C^6H^5-CH=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Da hierbei eine Bildung von Malonsäureanhydrid ausgeschlossen ist, kann die Reaction nur zwischen dem malonsauren Natrium und dem Bittermandelöl vor sich gegangen sein.

Beweisend für die Ansicht von Fittig, dass die Condensation zwischen dem Natriumsalz und dem Aldehyd stattfinde, waren die Versuche von Slocum[2]).

Derselbe zeigte, dass Perkin bei zu hoher Temperatur gearbeitet hatte. Er liess Essigsäureanhydrid auf propionsaures Natrium und Benzaldehyd bei 100° einwirken und erhielt Phenylcrotonsäure, während bei Anwendung von buttersaurem Natrium Phenylangelikasäure entstand. Die Condensation soll nach Perkin dadurch stattfinden, dass das Sauerstoffatom des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen des Anhydrids austrete. Er drückt z. B. die Bildung von Zimmtsäure durch folgende Gleichung aus:

$$2.\ C^6H^5-CHO+\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\!\!>O=$$
$$\begin{matrix}C^6H^5-CH=CH-CO\\C^6H^5-CH=CH-CO\end{matrix}\!\!>O+2H^2O$$

Das gebildete Wasser soll das Anhydrid in Zimmtsäure verwandeln.

Fittig[3]) sprach jedoch die Ansicht aus, dass die Condensation ähnlich sei der Bildung des Aldols aus Aldehyd:

$$CH^3-CHO+CH^3-CHO=CH^3-CH(OH)-CH^2-CHO$$

Nach dieser Erklärungsweise mussten bei der Perkin'schen Reaction Oxysäuren entstehen. Man hatte aber bei der Anwendung

---

[1]) Stuart, Journ. of the Chem. Soc. 1883, **1**, 403.
[2]) Slocum, Inaug.-Dissert. Strassburg 1883.
[3]) Fittig und Jayne, Annalen **216**, 115.

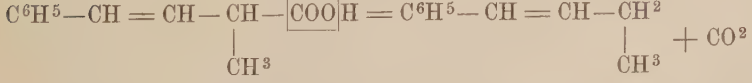
der Salze von einbasischen Säuren nur ungesättigte Säuren erhalten. Die Erklärung hiervon ist einfach. Die Hydroxylgruppe der entstehenden Oxysäure würde am β-Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe sitzen. Es ist aber bekannt, mit welcher Leichtigkeit solche Oxysäuren, z. B. die Phenylmilchsäure, Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden, zumal wenn ein wasserentziehendes Mittel zugegen ist. Anders müssen sich jedoch diejenigen Säuren verhalten, bei welchen an dem Kohlenstoffatom, das die Carboxylgruppe enthält, nur noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, z. B. der Isobuttersäure.

Perkin fasst die Reaction immer so auf, dass die Bindung mit dem ersten Kohlenstoffatom der Fettsäurekette eintritt.

Fittig[1]) sprach dagegen die Ansicht aus, welche dann von Baeyer und Conrad bestätigt gefunden wurde, dass die Bindung mit dem der Carboxylgruppe zunächst stehenden Kohlenstoffatom eintritt. Dann konnte, wenn die Reaction nach Perkin nur unter Abspaltung von Wasser stattfindet, mit isobuttersaurem Natrium überhaupt keine Säure gebildet werden. Das scheinen nun die Versuche von Perkin[2]), freilich von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet, zu beweisen.

Er liess auf isobuttersaures Natrium und Benzaldehyd Isobuttersäureanhydrid einwirken, und erhielt einen Kohlenwasserstoff, das β-Butenyl-Benzol, aber keine Säure. Er drückte den Vorgang durch folgende Gleichungen aus:

Diese ungesättigte Säure spaltet aber Kohlensäure ab.



Das Verhalten des Kohlenwasserstoffes bei der Oxydation ver-

[1]) Fittig, Annalen **195**, 172.
[2]) Perkin, Journ. of the Chem. Soc. 1879, **1**, 136.

anlasste aber Perkin folgende Gleichung als die richtige anzunehmen.

$$C^6H^5-CH=CH-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-COO|H|=C^6H^5-CH^2-CH=CH-CH^3+CO^2$$

Die bei diesem Versuche erhaltenen Resultate Perkin's sind gerade eine Bestätigung für die Annahme, dass die Condensation mit dem CH der Isobuttersäure eintritt. Wenn dagegen der Prozess der Aldolbildung ähnlich ist, so musste man auch mit der Isobuttersäure unter geeigneten Versuchsbedingungen, namentlich bei niedrigerer Temperatur eine Säure erhalten, und diese Oxysäure musste voraussichtlich beständiger als die andern sein, weil wegen der eigenthümlichen Constitution eine Abspaltung von Wasser nicht wohl stattfinden konnte. Es war kein Grund vorhanden, warum die Reaction hier anders verlaufen sollte. Das bestätigt der Versuch von Jayne[1]).

Er liess Isobuttersäureanhydrid auf ein Gemisch von isobuttersaurem Natrium und Benzaldehyd bei 100° einwirken und erhielt die Phenyloxypivalinsäure.

Herr Prof. Fittig veranlasste mich, den Versuch genau zu verfolgen und die Säure näher zu studiren.

[1]) Fittig und Jayne, Annalen **216**, 115.

Das zu meinen Versuchen nothwendige

Isobuttersäureanhydrid

stellte ich mir nach der von Gerhardt aufgefundenen Methode durch Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf wasserfreies isobuttersaures Natrium dar.

Um das Säurechlorid zu erhalten, mischt man in einem Kölbchen 40 gr. Isobuttersäure mit 21 gr. Phosphorchlorür und destillirt direct aus einem Paraffinbade ab. Man fängt so lange auf bis die Temperatur des Bades 130° erreicht hat. Zu Anfang bildete sich immer etwas Salzsäure, deren Auftreten von etwas Feuchtigkeit herrühren mochte. Im Kölbchen blieb die phosphorige Säure zurück. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

$$3.\ C^3H^7CO^2H + PCl^3 = 3C^3H^7COCl + P(OH)^3$$

Nach zweimaliger, fractionirter Destillation erhält man das Chlorid rein (Siedep. 92°). Die Ausbeute ist eine recht gute; aus 40 gr. der Säure hatten sich 40 gr. Chlorid gebildet.

Dasselbe bringt man mit der nach der Gleichung:

$$C^3H^7COCl + C^3H^7CO^2Na = (C^3H^7CO)^2O + NaCl$$

berechneten Menge des zwischen 150°—160° getrockneten isobuttersauren Natriums in einem Kölbchen zusammen. Die Masse erhitzt sich von selbst sehr stark. Man lässt etwas erkalten und destillirt dann über freier Flamme so lange ab, als noch etwas übergeht. Durch mehrmaliges Fractioniren wurden 50 gr. Isobuttersäureanhydrid vom Siedep. 181°—183° erhalten.

Wenn man keine sehr grosse Mengen, aber ein sehr reines Anhydrid haben will, ist diese Methode wohl der von P. Tönnies und A. Staub[1]) angegebenen vorzuziehen, zumal man auf diese Weise ebenfalls über 70 % der theoretischen Menge erhält.

[1]) P. Tönnies und A. Staub, Ber. XVII, 850.

Wie ich bei meinen Versuchen fand, ist das Isobuttersäureanhydrid gegen Wasser und die Lösungen der kohlensauren Alkalien viel beständiger, als Essigsäureanhydrid. Mit Wasser und kohlensaurem Natrium wurde es 5—6 Stunden in Berührung gelassen und öfters umgeschüttelt, ohne dass das Anhydrid, welches als Oel in der Flüssigkeit vertheilt ist, vollständig gelöst wird, ja man kann es mit Wasser eine halbe Stunde lang kochen und doch ist nicht alles Anhydrid in die Säure verwandelt.

Da auch Valeriansäureanhydrid gegen Wasser sehr beständig ist, so scheint es, als ob die Beständigkeit der Anhydride mit dem Kohlenstoffgehalt zunehme.

Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Benzaldehyd.

Nach der Angabe von Jayne[1]) wurde ein Gemisch von Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaurem Natrium und Bittermandelöl, im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, 6—8 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt. In der Wärme ist die Masse flüssig, während sie in der Kälte fest wird. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Kohlensäure. Das feste Reactionsproduct wurde mit Wasser aufgenommen und mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Das in kohlensaurem Natrium unlösliche Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und blieb nach dem Abdestilliren des letzteren im Kolben zurück. Dasselbe besteht aus unverändertem Bittermandelöl, etwas bei der Reaction entstandenem Kohlenwasserstoff und einem Anhydrid der Isobutyrylverbindung der Phenyloxypivalinsäure. Die beiden ersteren wurden mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Anhydrid wird aber zum grössten Theil dabei gespalten und es bildet sich die Isobutyrylverbindung der Oxysäure selbst. Um das unveränderte Anhydrid von der Säure zu trennen, wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und das Anhydrid der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen. Das Natriumsalz der neuen Säure wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Säure als Oel abschied und mittelst Aether dem Wasser entzogen wurde. Behufs weiterer

[1]) Jayne, Annalen **216**, 115.

Reinigung wurde dieselbe in das Baryumsalz verwandelt, welches sehr schön aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde trüb und nach einigen Tagen setzte sich die Säure in undeutlichen Kryställchen am Boden ab.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen: 0,3239 gr. der im Vacuum getrockneten Säure gaben 0,2255 H^2O und 0,8087 CO^2.

	Berechnet für: $C^{15}H^{20}O^4$	Gefunden: —
C . . .	68,18	68,09
H . . .	7,57	7,73

Es ist also die Isobutyrylverbindung der Phenyloxypivalinsäure entstanden.

Die Säure schmilzt bei 65°, ist in Wasser sehr schwer, in anderen Lösungsmitteln wie Aether, Chloroform, Alkohol etc. sehr leicht löslich. Aus letzterem bleibt sie als syrupförmige Masse zurück, woraus bei längerem Stehen sich nadelförmige Krystalle abscheiden.

Die durch Neutralisiren des Reactionsproductes erhaltene alkalische Lösung, der durch Aether das Bittermandelöl etc. entzogen war, schied beim Versetzen mit Salzsäure eine ölige Säure ab. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser die Isobuttersäure entfernt. Die durch das Baryumsalz gereinigte Säure war ebenfalls die Isobutyrylverbindung. Die Phenyloxypivalinsäure selbst war nicht entstanden.

Baryumsalz: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba + 2H^2O$. Das Baryumsalz erhält man, indem man die Säure mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, filtrirt und das Filtrat eindampft. Die pulverisirte Masse versetzt man mit Alkohol, erwärmt und setzt langsam soviel Wasser hinzu, bis sich das Salz aufgelöst hat. Beim Erkalten scheidet es sich in haarförmigen Nadeln ab. In Wasser ist es sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung beim Erkalten nicht ab.

Bei 100° verliert das lufttrockene Salz kein Krystallwasser.

0,2557 gr. gaben bei 140°—150° getrocknet 0,0137 H^2O und 0,0847 $BaSO^4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba + 2H^2O$	—
Ba . . . 19,59	19,47
H^2O . . . 5,17	5,35

Calciumsalz: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2H^2O$. Dasselbe wird ebenso erhalten wie das Baryumsalz. Es krystallisirt aus Alkohol nicht sehr gut und ist in Wasser ebenfalls schwer löslich.

0,2378 gr. gaben bei 150° getrocknet 0,0147 gr. H^2O und mit Schwefelsäure 0,0512 $CaSO^4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2H^2O$	—
Ca 6,37	6,33
H^2O . . . 5,98	6,18

Silbersalz: $C^{15}H^{19}O^4Ag$. Das Silbersalz wird aus dem Baryumsalz dargestellt. Das letztere löst man in Wasser auf und fällt mit salpetersaurem Silber. Der weisse, käsige Niederschlag wird mit Wasser auf einem Filter ausgewaschen und noch nass von demselben heruntergebracht. Das Silbersalz bräunt sich am Licht sehr wenig. Es wurde bei 100° getrocknet.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3570 gr. gaben 0,1671 H^2O; 0,6341 CO^2 und 0,1035 Ag.

Berechnet für: $C^{15}H^{19}O^4Ag$	Gefunden:
C 48,52	48,43
H . . . 5,12	5,20
Ag . . . 29,1	28,98

Phenyloxypivalinsäure.

Kocht man das Baryumsalz der Isobutyrylverbindung einige Stunden mit Barytwasser, so löst es sich auf. Man säuert an und treibt die entstandene Isobuttersäure mit Wasserdämpfen über. Um dieselbe nachzuweisen, wurde das saure Destillat mit kohlensaurem

Calcium neutralisirt. Das beim Eindampfen entstandene Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in langen prismatischen Krystallen, die für das isobuttersaure Calcium charakteristisch sind.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2359 gr. verloren bei 100° 0,0673 H^2O und gaben 0,1065 $CaSO^4$.

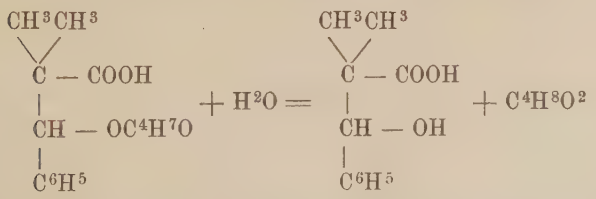
Berechnet für: $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$		Gefunden:
		—
Ca . . .	18,69	18,60
H^2O . . .	29,6	28,5 [1])

Aus der von der Isobuttersäure befreiten Lösung schied sich beim Erkalten die Oxysäure in feinen Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser war dieselbe rein. Sie schmilzt bei 134°, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in federförmig gruppirten Nadeln. In Alcohol und Aether ist sie leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff schwer.

0,2654 gr. gaben 0,6598 CO^2 und 0,1746 H^2O.

Berechnet für: $C^{11}H^{14}O^3$		Gefunden:
		—
C	68,04	67,79
H	7,21	7,30

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:



Baryumsalz: $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ba + 4H^2O$. Man erhält dasselbe durch Neutralisiren der Oxysäure mit kohlensaurem Baryum. Es

[1]) Dass der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, rührte daher, dass das Salz an der Luft zum Theil verwittert war.

ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und beim Erkalten krystallisirt es in Blättchen aus.

0,2487 des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0302 H^2O und gaben 0,0967 $BaSO^4$.

Berechnet für: $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ba + 4H^2O$	Gefunden: —
Ba . . . 26,13	26,02
H^2O . . . 12,56	12,16

Calciumsalz: $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ca + 4H^2O$. Dasselbe wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten. Es ist in Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schillernden Blättchen ab.

0,2604 gr. verloren bei 120° 0,0374 H^2O und gaben 0,0708 $CaSO^4$.

Berechnet für: $(C^{11}H^{13}O^3)^2Ca + 4H^2O$	Gefunden: —
Ca . . . 9,36	9,34
H^2O . . . 14,45	14,36

Wenn man die Phenyloxypivalinsäure für sich in einem Proberöhrchen erhitzt, so schmilzt sie und fängt bei 190° an Kohlensäure und Wasser abzuspalten; dabei destillirt der Kohlenwasserstoff β-Butenyl-Benzol über. Es ist dies derselbe, welchen Perkin[1]) erhalten hat und der sich immer in kleiner Menge bei der Reaction bildet. Er entsteht aus der Oxysäure nach der Gleichung:

$$C^6H^5 - CH(OH) - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{C}} - COOH = C^6H^5 - CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{C}} + CO^2 + H^2O$$

Wenn die Isobutyrylverbindung der Oxysäure nur als solche in dem ursprünglichen Reactionsproduct vorhanden gewesen wäre, so hätte sie beim Schütteln mit kohlensaurem Natrium in Lösung gehen müssen. Da dieselbe aber auch entstand, als das aus der alkalischen

[1]) Perkin, Journ. of the Chem. Soc. 1879, **1**, 136.

Lösung mit Aether ausgeschüttelte Oel zur Entfernung des Benzaldehyds mit Wasser gekocht wurde, so musste ein neutraler Körper vorhanden gewesen sein, welcher sich durch Wasser in die Isobutyrylverbindung verwandelte.

Diese neutrale Verbindung versuchte ich zu isoliren. Das Reactionsproduct wurde wie früher mit kohlensaurem Natrium tüchtig geschüttelt und das ungelöst bleibende Oel mit Aether ausgezogen. Dieser Aetherauszug wurde wiederholt mit neuer Menge von saurem schwefligsaurem Natrium behandelt. Die ätherische Lösung wurde dann nochmals mit kohlensaurem Natrium geschüttelt und unter dem Exsicator verdunsten lassen. Es blieb ein dickes Oel zurück, welches aber nicht krystallisirte.

Wenn man dasselbe mit Wasser kocht, so destillirt Bittermandelöl und Isobuttersäure über und es bildet sich die Isobutyrylverbindung der Phenyloxypivalinsäure. Die Bildung von Bittermandelöl macht es wahrscheinlich, dass das Oel auch den durch Vereinigung von Benzaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid entstehenden isobuttersauren Benzylidenäther $C^6H^5—CH(OC^4H^7O)^2$ enthält und aus diesem Grunde gelingt es nicht, den neutralen Körper isolirt zu erhalten. Ich versuchte ihn desshalb auf indirecte Weise aus Isobuttersäureanhydrid und der Oxysäure darzustellen.

Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf die Oxysäure.

Die Oxysäure wurde mit dem doppelten Gewicht Isobuttersäureanhydrid in einer Röhre im Wasserbad 6—8 Stunden erhitzt. Die Säure löst sich auf und scheidet sich beim Erkalten nicht mehr ab. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und die vorhandene Säure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Ein öliger Körper blieb ungelöst; derselbe wurde der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der letzteren eine Säure aus, welche als die Isobutyrylverbindung erkannt wurde.

Der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches nicht fest erhalten werden konnte. Um zu sehen, wie dasselbe sich gegen Wasser verhielt, wurde es längere Zeit damit in einem Kolben am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde sauer; ein Theil derselben wurde abdestillirt. Die übergehende Säure war Isobutter-

säure. Dieselbe konnte jedoch noch von Isobuttersäureanhydrid herrühren, welches, wie anfangs erwähnt, sich nur langsam in kohlensaurem Natrium löst. Die neutrale Verbindung war bei der Operation zum Theil zersetzt worden und es hatte sich die Isobutyrylverbindung gebildet. Zum Nachweis derselben wurde der nach dem Abdestilliren der Isobuttersäure im Kolben gebliebene Rückstand neutralisirt, der unzersetzte, neutrale Körper mittelst Aether entfernt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene Säure wurde mit Aether ausgezogen und in das Baryumsalz verwandelt.

Die Analyse desselben bestätigte es, dass die Isobutyrylverbindung vorlag. 0,2364 gr. verloren bei 150° 0,013 H^2O und gaben 0,079 $BaSO^4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba + 2H^2O$	—
Ba . . . 19,59	19,65
H^2O . . . 5,17	5,49

Die abgeschiedene Säure hatte alle Eigenschaften der Isobutyrylverbindung.

Da ich auch auf diese Weise keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung des neutralen Körpers erhalten konnte, liess ich auf die Oxysäure Essigsäureanhydrid einwirken, in der Hoffnung, so eine reine Verbindung zu erhalten, da das überschüssige Anhydrid leicht entfernt werden kann.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxysäure.

Ein Gemisch von 1 Mol. Oxysäure und 2 Mol. Essigsäureanhydrid wurde 10—12 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Die Masse wurde mit Wasser versetzt und mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Eine zähe, dickflüssige Masse blieb ungelöst, welche erst nach einigen Tagen erstarrte. Gewöhnlich wurde dieselbe der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen. Beim Verdunsten desselben blieb ein fester Körper zurück. Derselbe wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben schied er sich in schönen Krystallen ab. Dieselben sind prismatisch ausgebildet und gehören entweder dem rhombischen oder monosymmetrischen System an.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C^{26}H^{30}O^{7}$.

I. 0,2462 gr. gaben 0,6195 CO^2 und 0,1453 H^2O

II. 0,2098 gr. gaben 0,527 CO^2 und 0,1256 H^2O

	Berechnet für: $C^{26}H^{30}O^{7}$	Gefunden: I.	II.
C . . .	68,72	68,62	68,51
H . . .	6,60	6,55	6,65

Der Körper schmilzt bei 155°, ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. In kohlensaurem Natrium und freien Alkalien ist er in der Kälte ganz unlöslich.

Um über seine Constitution Aufschluss zu erhalten, kochte ich ihn 12—15 Stunden mit Wasser am aufgerichteten Kühler; er veränderte sich aber nicht.

Wenn man die neutrale Verbindung längere Zeit mit kohlensaurem Alkali erhitzt, so löst sie sich allmählich auf. Die alkalische Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert und ein Theil abdestillirt. Das Destillat reagirt sauer und die übergegangene Säure wurde als Essigsäure erkannt. Aus der im Kölbchen zurückgebliebenen Flüssigkeit krystallisirte die Oxysäure aus.

Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—140° erhitzt, wurde die Verbindung nicht vollständig zersetzt. Es hatte sich die Acetylverbindung der Oxysäure und die Oxysäure selbst gebildet.

Durch Barythydrat wird der neutrale Körper vollständig in Essigsäure und Oxysäure gespalten. Die gebildeten Mengen von beiden wurden quantitativ bestimmt. 0,995 gr. wurden längere Zeit am Rückflusskühler mit Barytwasser gekocht, bis Alles gelöst war. Das Baryum wurde aus der heissen Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt und ein Ueberschuss derselben möglichst vermieden. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde filtrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte. Dasselbe wurde dann in einen Kolben gebracht und überdestillirt. Mit den Wasserdämpfen ging die Essigsäure über. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Dann wurde das gesammte

Destillat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, die wässrige Lösung des essigsauren Baryums bis auf ein kleines Volumen eingedampft und aus der heissen Lösung mit Schwefelsäure das Baryum ausgefällt. Die Menge des schwefelsauren Baryums wurde gewogen.

Aus der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten die Oxysäure aus. Um der Mutterlauge sämmtliche Oxysäure zu entziehen, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die Oxysäure wurde direct gewogen.

Gefunden wurden 0,518 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,266 gr. Essigsäure und 0,8075 gr. Oxysäure.

Die Theorie verlangt	26,43 %	Essigsäure,
	85,4 »	Oxysäure.
Gefunden wurden	26,7 »	Essigsäure,
	81,1 »	Oxysäure.

Der Verlust an Oxysäure und die grössere Menge gefundener Essigsäure erklärt sich daraus, dass die Phenyloxypivalinsäure etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist und desshalb als Essigsäure mitbestimmt wurde.

Nach diesen Versuchen unterliegt es also keinem Zweifel, dass die neutrale Verbindung das Anhydrid der Acetylverbindung der Oxysäure ist. Aus der letzteren entsteht es also so, dass sich zuerst die Acetylverbindung bildet, welche bei weiterer Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung das Anhydrid liefert.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} CH^3CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ C - COOH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + (C^2H^3O)^2O = \begin{array}{l} CH^3CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ C - COOH \\ | \\ CHO - C^2H^3O \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + CH^3 - COOH$$

2. $C^{13}H^{16}O^4 + (C^2H^3O)^2O = C^{26}H^{30}O^7 + 2CH^3 - COOH$

Das beschriebene Anhydrid ist in seinem Verhalten demjenigen sehr ähnlich, welches J. Plöchl[1]) aus Benzaldehyd, Hippursäure

[1]) Plöchl, Ber. XVI, 2816.

und Essigsäureanhydrid erhalten hat. Auch v. Pechmann[1]) erwähnt ein Anhydrid, welches gut krystallisirt und sehr beständig ist.

Nach der Bildung des Anhydrids musste man erwarten, dass neben demselben bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxysäure auch die Acetylverbindung entstanden war. Dieselbe musste als Natriumsalz in der Lösung sein, die mit Aether ausgeschüttelt worden war.

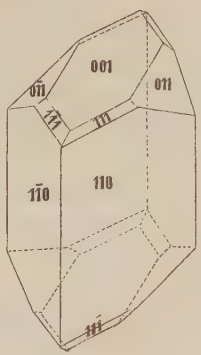
Versetzt man dieselbe mit Salzsäure, so entsteht eine Trübung, die sich bald in einen krystallinischen Niederschlag verwandelt. Derselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und in Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich wunderschöne Krystalle ab. Durch die Analyse wurde diese Säure als die Acetylverbindung der Oxysäure erkannt.

0,2236 gr. gaben 0,1353 H^2O und 0,5413 CO^2.

	Berechnet für: $C^{13}H^{16}O^4$	Gefunden: —
C	66,10	66,04
H	6,78	6,72

Die Säure schmilzt bei 137°, ist in Wasser schwer löslich. Lässt man die heisse wässrige Lösung langsam erkalten, so krystallisirt die Säure in kleinen Prismen aus. Auch aus Alkohol und Aether, in welchem die Acetylverbindung ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie gut. Am schönsten erhält man dieselbe aber, wie schon erwähnt, aus Schwefelkohlenstoff.

Herr Dr. Liweh hatte die Freundlichkeit, die Krystallmessung auszuführen und ich sage ihm hierfür auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank. Er theilte mir folgendes mit:



Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 1{,}374 : 1 : 0{,}8243$$
$$\beta = 64^0 . 34'$$

Beobachtete Formen:

$\infty P(110)$; $0P(001)$; $\breve{P}\infty(011)$; — $P(111)$; + $P(1\bar{1}1)$ und $\infty\breve{P}\infty(100)$.

[1]) v. Pechmann, Ber. XIV, 1865.

Die 1—5^{mm} grossen Krystalle (siehe Figur) sind vollkommen wasserklar und mit sehr gut spiegelnden Flächen versehen. Sie sind prismatisch durch Vorwalten der Prismenflächen und zeigen fast immer die Combination

$$\infty P \,.\, 0P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, -P \,.\, +P$$
$$(110)\ (001)\ (011)\ (111)\ (11\bar{1})$$

Selten tritt noch das Orthopinakoid $\infty\breve{P}\infty$ (100) als äusserst schmale Abstumpfung der Kante zwischen (110) und (110) auf. Nächst der Prismenfläche herrschen die Basis . 0P (001) und das Brachydoma . $\breve{P}\infty$ (011) vor. Die Pyramidenflächen sind stets nur schmal.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

	Gemessen:	Berechnet:
$110 : 1\bar{1}0 =$	*102° 17′	—
$110 : 001 =$	* 74° 21′	—
$110 : 111 =$	* 38° 8′	—
$11\bar{1} : 001 =$	50° 58′	51° 8′
$011 : 001 =$	36° 39′	36° 40′
$011 : 110 =$	47° 6′	47° 2′

Die Krystallform ist für die Acetylverbindung äusserst charakteristisch, man kann dieselbe sofort dadurch wiedererkennen.

Baryumsalz: $(C^{13}H^{15}O^4)^2Ba + 2H^2O$. Man erhält das Salz durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Baryumsalz der Oxysäure und krystallisirt am besten, wenn man dem Wasser einige Tropfen Alkohol hinzusetzt. Es scheidet sich beim Erkalten in verfilzten Nadeln aus, welche kugelig gruppirt sind.

0,3008 gr. Substanz gaben bei 140° getrocknet 0,016 H^2O und 0,01095 $BaSO^4$.

Berechnet für: $(C^{13}H^{15}O^4)^2Ba + 2H^2O$		Gefunden:
Ba . . .	21,30	21,39
H^2O . . .	5,6	5,31

Calciumsalz: $(C^{13}H^{15}O^4)^2Ca + 2H^2O$. Dasselbe wird auf die gleiche Weise dargestellt wie das Baryumsalz. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das letztere und konnte nicht so gut krystallisirt erhalten werden. Verhältnissmässig am besten krystallisirt es aus verdünntem Alkohol.

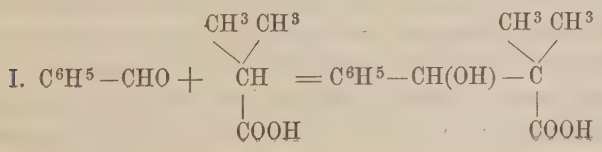
0,2007 gr. gaben bei 140° 0,0137 H^2O und 0,0492 $CaSO^4$.

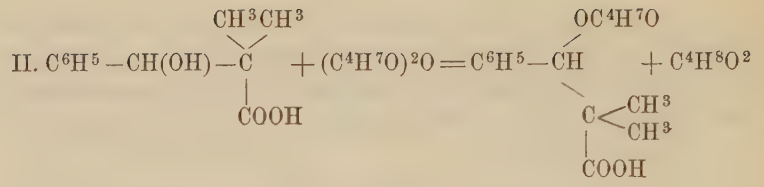
Berechnet für: $(C^{13}H^{15}O^4)^2Ca + 2H^2O$		Gefunden: —
Ca . . .	7,32	7,21
H^2O . . .	6,59	6,82

Man erhält also bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxysäure die Acetylverbindung und das Anhydrid derselben nebeneinander, und zwar bildet sich letzteres immer nur in kleiner Menge. Wendet man die Acetylverbindung an, so ist die Ausbeute etwas grösser. Aus 3 gr. derselben erhielt ich etwa 1 gr. des reinen Anhydrids.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass Isobuttersäureanhydrid auf die Oxysäure anders einwirken soll, als Essigsäureanhydrid. Dass die Isobutyrylverbindung entsteht und auch eine neutrale Verbindung, ist nachgewiesen. Letztere ist zwar nicht isolirt worden, aber es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dieselbe das Anhydrid der Isobutyrylverbindung der Oxysäure ist.

Die Reaction, welche stattfindet, wenn Isobuttersäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Benzaldehyd einwirkt, wird also folgendermassen verlaufen. Zuerst wird sich die Phenyloxypivalinsäure bilden, welche durch das Isobuttersäureanhydrid in die Isobutyrylverbindung verwandelt wird, von welcher sich dann zwei Moleküle unter Wasseraustritt zu dem Anhydrid vereinigen. Folgende Formeln machen den Vorgang klar:





III. $2(C^{15}H^{20}O^4) - H^2O = C^{30}H^{38}O^7$

Dass nebenbei immer eine kleine Menge des Kohlenwasserstoffes β-Butenyl-Benzol entsteht, indem sich Kohlensäure und Wasser von der Oxysäure abspalten, hat schon Jayne gezeigt und die Kohlensäure, welche beim Oeffnen der Röhre entwich, ist auf die Bildung des Kohlenwasserstoffes zurückzuführen. Will man sich direct die Oxysäure darstellen, so bringt man das von Benzaldehyd befreite Oel und die aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern ausgeschüttelte Säure, nachdem man sie mit Wasser mehrmals eingedampft hat, in einen Kolben und kocht mit überschüssigem Barythydrat. Nachdem sich Alles gelöst hat, säuert man an, destillirt einen Theil der Flüssigkeit ab und lässt die im Kolben bleibende Lösung erkalten. Aus derselben krystallisirt die Oxysäure in feinen Nadeln aus; durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man sie rein. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute.

15,1 gr. isobuttersaures Natrium, 14,6 gr. Bittermandelöl und 21,8 gr. Isobuttersäureanhydrid ergaben bei 11—13 stündigem Kochen im Wasserbad 7 gr. Phenyloxypivalinsäure. Es entspricht das etwa 22% der theoretischen Menge.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Bittermandelöl.

Wenn bei der Perkin'schen Reaction nicht das Anhydrid sich mit dem Aldehyd condensirt, sondern das Natriumsalz, so muss die Phenyloxypivalinsäure auch erhalten werden, wenn man das Isobuttersäureanhydrid durch Essigsäureanhydrid ersetzt. Wie das Folgende zeigt, ist dies in der That der Fall. Um Nebenreactionen zu vermeiden, musste das Wasser so gut als möglich ausgeschlossen

werden. Das isobuttersaure Natrium wurde desshalb sorgfältig bei 150° getrocknet.

Ein Gemisch von isobuttersaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, im Verhältniss ihrer Molekulargewichte, wurde über 100 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Masse wurde ganz fest und etwas gelblich. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine kleine Menge Kohlensäure. Der Inhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Das ungelöst gebliebene Oel wurde mit Aether ausgezogen und letzterer abdestillirt. Der Rückstand bestand aus Bittermandelöl, dem gebildeten Kohlenwasserstoff und, wie das Weitere zeigen wird, aus dem Anhydrid der Phenylacetoxypivalinsäure. Die beiden ersteren Körper wurden mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das zurückbleibende Oel wurde längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler gekocht und die hierbei entstandene Säure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Das unzersetzte Anhydrid wurde der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entzogen und lieferte beim Kochen mit Barytwasser Essigsäure und Phenyloxypivalinsäure. Das bei der Neutralisation entstandene Natriumsalz schied auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Säure ab. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und zur Reinigung in das Baryumsalz verwandelt. Ein Theil desselben war in Wasser ziemlich leicht löslich, der andere schwer. Der erstere gab auf Zusatz von Salzsäure eine feste Säure. Dieselbe krystallisirte aus Schwefelkohlenstoff in den charakteristischen Formen der Phenylacetoxypivalinsäure und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften derselben.

Das in Wasser schwer lösliche Baryumsalz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem schied es sich in feinen haarförmigen Nadeln wie das Baryumsalz der Isobutyrylverbindung der Phenyloxypivalinsäure ab. Trotzdem dasselbe öfters umkrystallisirt wurde, war es nicht möglich, vollkommen stimmende Analysen zu erhalten, da wahrscheinlich immer etwas Acetylverbindung beigemengt war.

Eine Analyse ergab für das lufttrockene Salz: 20,22 % Ba. Dieser Werth liegt in der Mitte zwischen dem für das Baryumsalz der Phenylacetoxypivalinsäure (21,30 % Ba) und dem der Phenylisobutyroxypivalinsäure (19,59 % Ba) berechneten.

Ich glaubte desshalb die freie Säure durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff reinigen zu können. Dies gelang jedoch nicht.

Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes blieb eine syrupförmige Masse zurück, die nicht krystallisirte. Es ist dies wohl der geringen Krystallisationsfähigkeit der Isobutyrylverbindung zuzuschreiben.

Die Säure wurde desshalb wieder in das Baryumsalz verwandelt und noch mehreremals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab jetzt folgende Zahlen:

0,3228 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0168 H^2O und gaben 0,1088 $BaSO^4$.

Berechnet für: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba + 2H^2O$	Gefunden:
Ba . . . 19,59	19,81
H^2O . . 5,17	5,19

Auf Zusatz von Salzsäure wurde die Lösung des Baryumsalzes trüb; es setzte sich am Boden eine ölige Säure ab, die sich nach einigen Tagen in undeutliche Kryställchen verwandelte.

Es zeigt dies zur Genüge, dass das Anhydrid der Phenylisobutyroxypivalinsäure, wenngleich nur in kleiner Menge, neben dem Anhydrid der Phenylacetoxypivalinsäure entstanden ist.

Die im Anfang durch Neutralisation des Reactionsproductes erhaltene alkalische Lösung schied beim Versetzen mit Salzsäure ein Oel ab, welches mit Aether ausgezogen wurde. Die nach Abdestilliren des letzteren bleibende Säure wurde zur Entfernung der Essigsäure öfters mit Wasser auf ein kleines Volumen eingedampft und dann in das Baryumsalz verwandelt. Da aber hierdurch eine vollständige Reinigung nicht möglich war, wurde die Säure wieder abgeschieden und in Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Aus der Lösung krystallisirte anfangs eine Säure in grossen Blättern aus, welche kleine prismatische Krystalle eingeschlossen hielten. Diese konnten leicht mechanisch von den anderen getrennt werden und zeigten die charakteristische Krystallform der früher beschriebenen Acetylverbindung der Phenyloxypivalinsäure. Aus der Mutterlauge schieden sich fast nur prismatische Krystalle ab. Dieselben wurden nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und zeigten den Schmelzpunkt der Acetylverbindung 137°. Die Elementaranalyse bestätigte, dass es dieselbe war.

0,2173 gr. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1303 H^2O und 0,5257 CO^2.

	Berechnet für: $C^{13}H^{16}O^4$	Gefunden: —
C . . .	66,10	65,98
H . . .	6,78	6,66

Die krystallographische Messung ergab, dass die Winkel der auf diese Weise erhaltenen Krystalle vollständig mit denen übereinstimmten, welche an den Krystallen der oben beschriebenen Acetylverbindung gemessen worden sind.

Um einen weiteren Beweis für die Identität zu haben, wurde die Säure mit Barytwasser gekocht, angesäuert und ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat reagirte sauer, es wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und eingedampft. Mit dem Rückstand wurden die charakteristischen Reactionen auf Essigsäure ausgeführt. Durch Eisenchlorid wurde die Lösung roth und beim Kochen schied sich basisch essigsaures Eisen ab. Beim Erwärmen des Salzes mit etwas Alkohol und Schwefelsäure war der charakteristische Geruch von Essigäther zu bemerken.

Aus der im Kölbchen zurückgebliebenen Flüssigkeit krystallisirte die Phenyloxypivalinsäure aus, welche bei 134° schmolz. Bei der Reaction ist also die Acetylverbindung der Phenyloxypivalinsäure entstanden.

Die anfangs aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirten Blättchen wurden nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt und dann in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich die Säure in feinen Blättchen aus, welche den Schmelzpunkt 132—133° hatten und alle Eigenschaften der Zimmtsäure zeigten. Die Menge derselben war unbedeutend.

Wenn wir die soeben beschriebene Reaction betrachten, so sehen wir, dass dieselbe nicht so glatt verläuft wie die Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Bittermandelöl. Bewiesen ist jedoch vor allen Dingen, dass auch bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid die gleiche Oxysäure entsteht. Es wird dadurch wieder dargethan, dass die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz statt hat. Die Oxysäure selbst wird nicht erhalten, sie wird durch das überschüssige

Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung und diese in ihr Anhydrid verwandelt. Das letztere ist zwar nicht isolirt worden, aber der entstandene neutrale Körper kann nach den oben beschriebenen Versuchen nichts anderes sein. Merkwürdig ist, dass in kleiner Menge die Isobutyrylverbindung der Oxysäure gebildet wird. Die Entstehung derselben ist nur dadurch zu erklären, dass Isobuttersäureanhydrid zugegen war. Dasselbe kann aber nur durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium gebildet worden sein. P. Tönnies und Adolf Staub[1]) erhitzten Isobuttersäureanhydrid, essigsaures Natrium und Furfurol und erhielten Furfurbutylen und Furfuracrylsäure. Aus dem Entstehen der letzteren zogen sie den Schluss, dass Isobuttersäureanhydrid auf essigsaures Natrium eingewirkt haben müsse und Essigsäureanhydrid und isobuttersaures Natrium entstanden sei. Es fände hierbei also gerade die umgekehrte Reaction statt.

$$2CH^3CO^2Na + (C^3H^7CO)^2O = (CH^3CO)^2O + 2C^3H^7CO^2Na$$

Wie mir Herr Michel, welcher auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig die Einwirkung der Anhydride auf Säuren und deren Natriumsalze untersucht, mittheilt, wirkt Essigsäureanhydrid in der That auf Isobuttersäure ein und es bildet sich Isobuttersäureanhydrid. Die Umsetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$2C^3H^7COOH + (C^2H^3O)^2O = (C^3H^7CO)^2O + 2CH^3—COOH$$

Die Bildung von einer kleinen Menge Zimmtsäure ist leicht zu erklären. Bei der Reaction bildet sich immer etwas Wasser, welches mit Essigsäureanhydrid Essigsäure liefert. Diese wirkt als stärkere Säure auf isobuttersaures Natrium ein und bildet essigsaures Natrium.

Wir haben also Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaures Natrium, welche bei sehr langem Erhitzen auf 100° etwas Zimmtsäure bilden können.

Eigenthümlich ist es, dass man bei Anwendung von Essigsäureanhydrid sehr lange erhitzen muss. Aus einer Röhre, welche nur 20 Stunden lang im Wasserbade auf 100° erwärmt worden war, konnte nur wenig Oxysäure erhalten werden, während in derselben Zeit mit Isobuttersäureanhydrid eine grosse Menge der Säure entstanden war.

[1]) Tönnies und Staub, Ber. XVII, 850.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

Bei der Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Benzaldehyd bildet sich die Isobutyrylverbindung der Phenyloxypivalinsäure und daneben ein durch Abspaltung von Wasser aus der Isobutyrylverbindung entstandenes Anhydrid. Durch Kochen mit Barytwasser werden beide Körper gespalten in Phenyloxypivalinsäure und Isobuttersäure.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf isobuttersaures Natrium und Bittermandelöl wird die Phenylacetoxypivalinsäure und deren Anhydrid erhalten.

Verfasser vorstehender Arbeit wurde am 19. Februar 1861 zu Biebrich am Rhein geboren. Bis zum Jahre 1876 besuchte er die höhere Bürgerschule seiner Vaterstadt. Zur weiteren Ausbildung begab er sich an das K. Realgymnasium zu Wiesbaden, welches er im Herbst des Jahres 1879 mit dem Zeugniss der Reife verliess.

Zum Studium der Mathematik und Naturwissenschaften bezog er in demselben Jahre die Universität Berlin (3 Semester) und besuchte dann von 1881—1884 die K. Wilhelms-Universität zu Strassburg. Seine Lehrer waren die Herren: Borchardt, Bruns, Bücking, Fittig, Groth, Helmholtz, Hofmann, Kohlrausch, Kundt, Rose, Schultz, Schwendener, Wangerin, Zeller.

Diesen seinen verehrten Lehrern spricht Verfasser hiermit seinen innigen Dank aus.